

P03NM-047018
SLIDING MEMBER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000297373
Publication date: 2000-10-24
Inventor: MIYAKE SHOJIRO; YASUDA YOSHITERU; KANO MAKOTO; MABUCHI YUTAKA
Applicant: MIYAKE SHOJIRO;; NISSAN MOTOR CO LTD
Classification:
- international: C23C16/27; F01L1/20; F16H53/06
- european:
Application number: JP19990102205 19990409
Priority number(s):

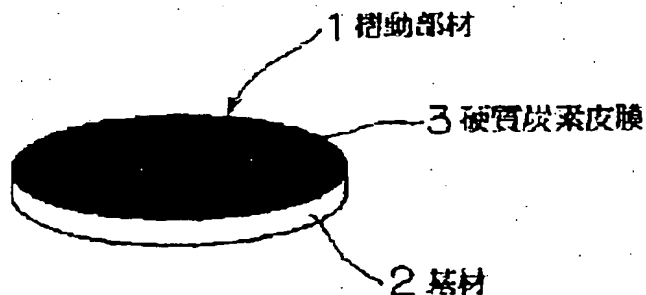
Also published as:

DE10017459 (A)

Abstract of JP2000297373

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sliding member having a low friction coefficient and excellent in wear resistance by making it into the one whose solid lubricity effectively functions even in lubricating oil.

SOLUTION: As to a hard carbon film sliding member 1 the surface of a base material 2 is coated with a hard carbon film 3 by vapor phase synthesis, which is thereafter subjected to plasma treatment or ion implantation, by which the surface of the hard carbon film 3 is incorporated with nitrogen and/or oxygen and/or is provided with the hard carbon film 3 in which the content of hydrogen in the surface is controlled to ≤ 10 at%.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-297373

(P2000-297373A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 3 C 16/27		C 2 3 C 16/27	3 G 0 1 6
F 0 1 L 1/20		F 0 1 L 1/20	A 3 J 0 3 0
F 1 6 H 53/06		F 1 6 H 53/06	4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-102205	(71) 出願人	593178650 三宅 正二郎 東京都羽村市五ノ神3-1-38
(22) 出願日	平成11年4月9日 (1999. 4. 9)	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
		(72) 発明者	三宅 正二郎 東京都羽村市五ノ神3-1-38
		(72) 発明者	保田 芳輝 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74) 代理人	100077610 弁理士 小塩 豊

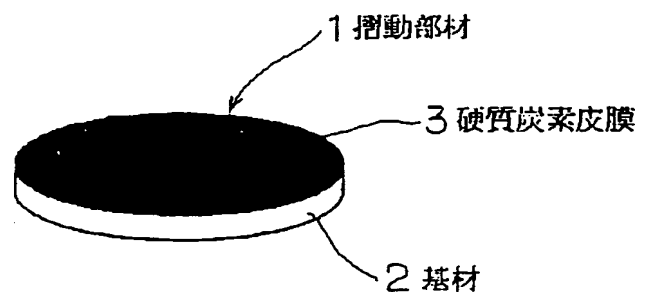
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 摺動部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 潤滑油中であっても固体潤滑性が有効に機能するものとなすことにより低摩擦係数で耐摩耗性に優れた摺動部材を提供する。

【解決手段】 基材2の表面に硬質炭素皮膜3を気相合成によりコーティングした後、プラズマ処理ないしはイオン注入することにより、硬質炭素皮膜3の表面に窒素および/または酸素を含有させ、および/または、表面の水素含有量が10at%以下の硬質炭素皮膜3をそなえたものとした硬質炭素皮膜摺動部材1。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 潤滑油中で使用される摺動部材において、少なくとも表面層が硬質炭素皮膜からなり、硬質炭素皮膜表面に窒素および/または酸素を含有させたことを特徴とする硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項2】 潤滑油中で使用される摺動部材において、少なくとも表面層が硬質炭素皮膜からなり、表面の水素含有量が10at%以下の硬質炭素皮膜からなることを特徴とする硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項3】 硬質炭素皮膜が気相合成ダイヤモンドであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項4】 硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が0.5at%以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項5】 硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が30at%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項6】 硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が4at%以上20at%以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項7】 表面粗さが $Ra0.1\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項8】 表面硬さが $Hv1000$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項9】 硬質炭素皮膜の厚さが $1\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であり、かつ、潤滑油中での摩擦係数が0.07以下であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項10】 内燃機関の動弁機構のアジャスティングシムを構成することを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材。

【請求項11】 請求項1ないし10のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材を製造するに際し、基材表面に硬質炭素皮膜を気相合成によりコーティングした後、プラズマ処理ないしはイオン注入することを特徴とする硬質炭素皮膜摺動部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低摩擦な硬質炭素皮膜摺動部材、特に、エンジンオイル、トラスミッションオイル等の潤滑油中で使用されるのに適した低摩擦な硬質炭素皮膜摺動部材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 硬質炭素皮膜は、アモルファス状の炭素膜あるいは水素化炭素膜で、 $a-C:H$ （アモルファスカーボンまたは水素化アモルファスカーボン）、 $i-C$ （アイカーボン）、 DLC （ダイヤモンドライクカーボンまたはディーエルシー）とも呼ばれている。

【0003】 その形成には、炭化水素ガスをプラズマ分解して成膜するプラズマCVD法、または、炭素、炭化水素イオンを用いるイオンビーム蒸着法等の気相合成法が用いられる。この硬質炭素皮膜は、高硬度で、表面が平滑で、耐摩耗性に優れ、さらには、その固体潤滑性から低摩擦係数で優れた低摩擦性能を有している。そして、通常の平滑な鋼材表面の無潤滑下での摩擦係数が0.5~1.0であるのに対して、硬質炭素皮膜は無潤滑下での摩擦係数が0.1程度である。

【0004】 現在、これらの優れた特性を活かして、ドリルの刃をはじめとする切削工具、研削工具等の加工治具や、塑性加工用金型、バルブコックやキャブスタンローラのような無潤滑下での摺動部品等への応用が計られている。

【0005】 また、潤滑油中で摺動する内燃機関などの機械部品においても、エネルギー消費や環境問題の面からできるだけ機械的損失を低減したいという要求が高まっており、特に、摩擦損失の大きい摺動条件の厳しい部位で、これらの固体潤滑性を有する硬質炭素皮膜による低摩擦化が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の硬質炭素皮膜を摺動部材にコーティングして、エンジン油やトラスミッション油等の潤滑油中で摺動させた場合、その平滑性からある程度の低摩擦とはなるが、他の固体潤滑性を有していない硬質の皮膜処理をした摺動部材、たとえば、窒化チタン（ TiN ）や窒化クロム（ CrN ）のイオンプレーティング皮膜処理を施した摺動部材と同等の低摩擦性能しか示さないという問題点が明らかになった。

【0007】 すなわち、従来の硬質炭素皮膜処理された摺動部材では、固体潤滑性があるにもかかわらず、潤滑油中では同等の表面粗さで且つ固体潤滑性を有しない皮膜処理摺動部材や超仕上げ加工された鋼製部材と同等の摩擦性能しか示さないという問題が明らかになった。

【0008】 たとえば、潤滑油中で3/8インチボール3ヶを1kgfの荷重で押し付け、 $0.03m/sec$ の相対速度で滑らせた場合、硬質炭素皮膜であるダイヤモンドライクカーボンの摩擦係数は0.08~0.12であって、同等の表面粗さで且つ皮膜処理をしない鉄鋼材や窒化クロム（ CrN ）イオンプレーティング処理膜と比べ、潤滑油中では同等の摩擦係数である。

【0009】 また、エンジン油やトランスミッション油等の潤滑油中で、摩擦係数 $\mu=0.07$ 以下の低摩擦を実現するように固体潤滑性を有する二硫化モリブデン

(MoS_2) やポリ四フッ化エチレン (PTFE) を表面に処理した摺動部品もすでに適用が多くなされているが、さらに高面圧下で厳しい摺動条件で使用される場合は、耐摩耗性が不足し、初期においてその性能は達成できるが、長期間使用すると摩滅してしまいその性能は維持できないという問題点があった。

【0010】

【発明の目的】 本発明は、これらの問題点に着目してなされたものであって、表面に窒素および/または酸素を含有させた硬質炭素皮膜を処理した摺動部材、あるいは、水素含有量が 10 at % 以下の硬質炭素皮膜を処理した摺動部材とすることで、潤滑油中であってもその固体潤滑性が有効に働き、摩擦係数で $\mu = 0.07$ 以下の低摩擦で耐摩耗性に優れた摺動部材を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】 潤滑油中での硬質炭素皮膜の摩擦特性については報告がほとんど無く、不明な点が多かった訳であるが、本発明では、硬質炭素皮膜に含まれる窒素、酸素、水素濃度の潤滑油中での摩擦特性に及ぼす影響について鋭意検討してこれを明らかにし、滑油中で低摩擦が実現できる硬質炭素皮膜の窒素、酸素および水素の濃度の規定することにより、潤滑油中での摩擦係数値 μ が 0.07 以下の低摩擦性能を実現することに成功した。

【0012】 すなわち、本発明に係わる摺動部材は、請求項 1 に記載しているように、潤滑油中で使用される摺動部材において、少なくとも表面層が硬質炭素皮膜からなり、硬質炭素皮膜表面に窒素および/または酸素を含有させたものとしたことを特徴としている。

【0013】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材は、請求項 2 に記載しているように、潤滑油中で使用される摺動部材において、少なくとも表面層が硬質炭素皮膜からなり、表面の水素含有量が 10 at % 以下の硬質炭素皮膜からなるものとしたことを特徴としている。

【0014】 そして、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 3 に記載しているように、硬質炭素皮膜が気相合成ダイヤモンドであるものとしたことを特徴としている。

【0015】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 4 に記載しているように、硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が 0.5 at % 以上であるものとしたことを特徴としている。

【0016】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 5 に記載しているように、硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が 30 at % 以下であるものとしたことを特徴としている。

【0017】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 6 に記載しているように、硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が 4 at % 以上 20 at % 以下であるものとしたことを特徴としている。

【0018】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 7 に記載しているように、表面粗さが $Ra 0.1 \mu\text{m}$ 以下であるものとしたことを特徴としている。

10 【0019】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 8 に記載しているように、表面硬さが $Hv 1000$ 以上であるものとしたことを特徴としている。

【0020】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 9 に記載しているように、硬質炭素皮膜の厚さが $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、潤滑油中での摩擦係数が 0.07 以下であるものとしたことを特徴としている。

20 【0021】 同じく、本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の実施の形態においては、請求項 10 に記載しているように、内燃機関の動弁機構のアジャスティングシムを構成するものとしたことを特徴としている。

【0022】 本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の製造方法は、請求項 11 に記載しているように、請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材を製造するに際し、基材表面に硬質炭素皮膜を気相合成によりコーティングした後、プラズマ処理ないしはイオン注入するようにしたことを特徴としている。

【0023】

30 【発明の作用】 本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材は、上記の構成としているので、表面に極性基を多く存在させることができるため、潤滑油に含まれる油性添加剤が表面に物理吸着ないしは化学吸着しやすくなり、潤滑油中で $\mu = 0.07$ 以下の低摩擦な硬質炭素皮膜摺動部材が得られることとなる。

40 【0024】 そして、表面の窒素および/または酸素濃度が 0.5 at % よりも少ないと上記した潤滑油中での低摩擦が実現されがたい傾向となり、反対に、30 at % よりも多くなると、高面圧下での耐摩耗性が不足する傾向となるため、30 at % を上限とするのが好ましい。そしてさらに好ましくは 4 at % ~ 20 at % とするの耐摩耗性および平滑性を損なうことなく潤滑油中での低摩擦特性を得ることができるようにするために好適である。

【0025】 窒素および/または酸素を表面に含有させるプラズマ処理は、図 2 に示すような装置を用いて実施することができる。

50 【0026】 すなわち、図 2 に示すプラズマ処理装置 21 は、真空槽 22 をそなえ、この真空槽 22 の内部下方には摺動部材を構成する基材 23 を保持するための基材

5

ホルダ24をそなえ、この基材ホルダ24はバイアス電源25に接続してある。また、基材23の上方にはRF電極26が設けてあり、このRF電極26にはRF電源27が接続してあると共に、ガスボンベ28内のプラズマ形成ガスをガス流量調整器29を通して供給することができるようにしてある。そして、RF電極26間には放電プラズマ30が形成されていると共に、アパーチャ31の部分でイオン32が形成されてラジカルイオンビーム33が基材23に到達するようにしてあり、真空槽22は矢印A方向に真空ポンプを介して真空排気可能であるものとしている。そして、このようなプラズマ処理装置21を用い、例えば、RF投入電力:10~100W、ガス流量:5~50cc/min、バイアス電圧:-250~+250Vの範囲で実施するようになることができる。

【0027】一方、水素濃度については検出が非常に難しいものの、水素含有量10at%以下であるようにすることによって、潤滑油中での低摩擦が実現されるようになる。そして、水素含有量10at%以下とするには、少なくとも成膜時に炭化水素ガスプラズマを用いる炭素イオンビーム法等により製作したアモルファスカーボン膜や熱CVD法によりダイヤモンド多結晶膜をコーティングした硬質炭素皮膜摺動部材であるものとするのが好ましい。

【0028】表面粗さは、低摩擦特性と相手攻撃性を考慮して、Ra0.1μm以下とすることが好ましく、表面硬さは耐摩耗性が確保できるHv1000以上とすることが好ましい。さらにまた、膜厚については、1μmよりも薄いと密着強度が不足し、10μmよりも厚いと膜内の残留応力が大きくなり、自然に剥離してしまう可能性があるため、膜厚は1μm以上10μm以下とするのが望ましい。

【0029】このような硬質炭素皮膜摺動部材は、例えば、内燃機関の動弁機構のアジャスティングシムを構成するものとする必要に応じて好ましい。

【0030】

【発明の効果】本発明に係わる摺動部材によれば、請求項1に記載しているように、潤滑油中で使用される摺動部材において、少なくとも表面層が硬質炭素皮膜からなり、硬質炭素皮膜表面に窒素および/または酸素を含有させたものとしたから、潤滑油中であってもその固体潤滑性を有効に機能させることが可能であるので、潤滑性および耐摩耗性に優れた超寿命の硬質炭素皮膜摺動部材を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0031】また、請求項2に記載しているように、潤滑油中で使用される摺動部材において、少なくとも表面層が硬質炭素皮膜からなり、表面の水素含有量が10at%以下の硬質炭素皮膜からなるものとしたから、潤滑油中であってもその固体潤滑性を有効に機能させること

6

が可能であるので、耐摩耗性に優れた超寿命の硬質炭素皮膜摺動部材を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0032】そして、請求項3に記載しているように、硬質炭素皮膜が気相合成ダイヤモンドであるものとすることによって、高硬度で表面が平滑であって耐摩耗性に優れた硬質炭素皮膜摺動部材を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0033】また、請求項4に記載しているように、硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が0.5at%以上であるものとするによって、潤滑油中での低摩擦がより安定して得られるものになるという著大なる効果がもたらされる。

【0034】さらにまた、請求項5に記載しているように、硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が30at%以下であるものとするによって、高面圧下での耐摩耗性をより安定して十分なものにするのが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0035】さらにまた、請求項6に記載しているように、硬質炭素皮膜表面の窒素および/または酸素含有量が4at%以上20at%以下であるものとするによって、潤滑油中での低摩擦がさらに安定して得られると共に高面圧下での耐摩耗性がさらに安定して十分なものとした硬質炭素皮膜摺動部材を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0036】さらにまた、請求項7に記載しているように、表面粗さがRa0.1μm以下であるものとするによって、低摩擦なものにできると共に相手攻撃性を小さなものにできるという著大なる効果がもたらされる。

【0037】さらにまた、請求項8に記載しているように、表面硬さがHv1000以上であるものとするによって、耐摩耗性をも十分に確保したものとするのが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0038】さらにまた、請求項9に記載しているように、硬質炭素皮膜の厚さが1μm以上10μm以下であり、かつ、潤滑油中での摩擦係数が0.07以下であるものとするによって、基材に対する密度強度を良好なものにできると共に膜内の残留応力を小さいものにして剥離のおそれをなくすることができる耐久性の優れた低摩擦摺動部材を提供することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0039】さらにまた、請求項10に記載しているように、内燃機関の動弁機構のアジャスティングシムを構成するものとなすことによって、動弁機構における機械的損失を小さいものにするのが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0040】本発明に係わる硬質炭素皮膜摺動部材の製造方法では、請求項11に記載しているように、請求項1ないし10のいずれかに記載の硬質炭素皮膜摺動部材

を製造するに際し、基材表面に硬質炭素皮膜を気相合成によりコーティングした後、プラズマ処理ないしはイオン注入するようにしたから、潤滑油中であってもその固体潤滑性を有効に機能させることが可能である潤滑性および耐摩耗性に優れた硬質炭素皮膜摺動部材を製造することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に詳細に説明するが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいうまでもない。

【0042】図1に示すような摺動部材1において、直径：30mm、厚み：4mmの円板基材2上に硬質炭素皮膜3をコーティングし、この摺動部材1を用いた試験片により摩擦試験を行った。この試験片を構成する摺動部材1は、表1に示すような仕様で円板基材2上に硬質炭素皮膜3を形成したものとした。

【0043】（実施例1）実施例1は、窒化珪素よりなるセラミックス円板基材上に熱CVD法により気相合成ダイヤモンド皮膜を10 μ mの厚みで析出させ、次いでこのダイヤモンド皮膜表面をダイヤモンド砥石や砥粒で研磨加工して、表面粗さRa0.05 μ mに仕上げた摺動部材を作製した。

【0044】（実施例2）実施例2は、浸炭用鋼（JIS SCM415）からなる鋼基材の表面をRa0.04 μ mに超仕上げ加工した後、炭素イオンビームを用いたイオンプレーティング法で硬質炭素皮膜をコーティングし、成膜後仕上げ加工無しのものとして表面粗さRa0.09 μ mの摺動部材を作製した。

【0045】（実施例3）実施例3は、実施例2の摺動部材の表面をラップ加工して表面粗さRa0.03 μ mに仕上げたものとした。

【0046】（実施例4）実施例4は、浸炭用鋼（JIS SCM415）からなる鋼基材の表面をRa0.04 μ mに超仕上げ加工したのち、プラズマCVD装置で炭化水素ガスを用いてダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜を基材上に成膜したあと、さらに図2に示したプラズマ処理装置を用いて表面に酸素を含有させた膜を作製した。このとき、RF投入電力：50W、酸素ガス流量：10cc/min、バイアス電圧：-100Vの条件で酸素プラズマ処理した。これにより得られた硬質炭素皮膜表面の酸素含有量は約3.5at%であった。

【0047】（実施例5）実施例5は、実施例3の硬質炭素皮膜部材に実施例4と同様のプラズマ酸素処理をした摺動部材としたものである。これにより得られた硬質炭素皮膜表面の酸素含有量は約3.5at%であった。

【0048】（実施例6）実施例6は、実施例1のダイヤモンド多結晶膜に窒素プラズマ処理したものとし、プラズマ処理条件は実施例4、5と同様の条件で行った。これにより得られた硬質炭素皮膜表面の酸素含有量は約5.7at%であった。

【0049】（比較例1）比較例1は、浸炭用鋼（JIS SCM415）からなる基材の表面をRa0.24 μ mに研削加工した後、リン酸マンガニ塩処理したものである。

【0050】（比較例2）比較例2は、浸炭用鋼（JIS SCM415）からなる基材の表面をRa0.04 μ mに超仕上げ加工したものである。

【0051】（比較例3）比較例3は、比較例2の摺動部材に更にイオンプレーティング法により2.0 μ mの膜厚を有する硬さHv1500の窒化クロム（CrN）皮膜のコーティングを施したものである。

【0052】（比較例4）比較例4は、熱CVD法により窒化珪素基板上にダイヤモンド多結晶膜を成膜したもので、表面粗さがRa0.12 μ mのものである。

【0053】（比較例5）比較例5は、浸炭用鋼（JIS SCM415）からなる基材の表面をRa0.04 μ mに超仕上げ加工した後、プラズマCVD装置で炭化水素ガスを用いてダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜を基材上に成膜したものである。

【0054】（比較例6）比較例6は、浸炭用鋼（JIS SCM415）からなる基材の表面をRa0.20 μ mに研削加工した後、炭素イオンビームを用いてイオンプレーティング法で硬質炭素皮膜コーティングしたものである。そして、この場合の成膜後の皮膜の表面粗さはRa0.25 μ mのものである。

【0055】（比較例7）比較例7は、比較例6の硬質炭素皮膜部材に実施例4と同様のプラズマ酸素処理をした摺動部材としたものである。これにより得られた硬質炭素皮膜表面の酸素含有量は約4.0at%であった。

【0056】（試験例）摩擦試験を行うにあたり、摩擦試験装置としては図3に示すようなピンオンディスクタイプの摩擦試験機41を用いて摩擦係数を計測した。

【0057】この摩擦試験装置41は、回転軸42に回転自在に支持されたワークテーブル43が配置され、このワークテーブル43に試験片である摺動部材1を設置し、この摺動部材1の上面側に3/8インチの軸受用S U J 2製ボール44を3ヶ配置し、スプリング45によって荷重1.0kgfで押し付けるように構成されたものである。

【0058】そして、ボール44はボールホルダー46に回転できないようにそれぞれ固定されており、回転軸42がモータ47に連結されていて、ボール44に対し相対滑り速度0.01~0.1m/secで回転駆動され、ボール44と試験片摺動部材1との間で発生する摩擦力に応じたトルクをロードセル48で計測し、摩擦係数を算出するものとしている。また、試験片摺動部材1が潤滑油49中に浸漬されるように、油浴槽50が設置され、図示されていない油温コントロールユニットにより油温が80℃となるように設定されている。なお、潤滑油49としては市販のエンジンオイル5W-30SG

を用いて行った。

【0059】そして、表1に示す各実施例および比較例の摺動部材を摩擦試験機41の試験片摺動部材1として配置し、潤滑油49中で摩擦係数を測定した結果を示す。また、参考として、潤滑油を油浴槽に入れない場合、すなわち、無潤滑下での摩擦係数も同様の荷重およ

びすべり速度条件で計測した結果を示す。このときの試験条件は、3ヶのボール44への負荷荷重：1kgf、滑り速度：0.25m/sec(250rpm)で行った。

【0060】

【表1】

区分	基材	皮膜処理	成膜法	膜厚 (μm)	硬度 (Hv)
実施例	1	窒化珪素/ダイヤモンド多結晶膜	熱CVD法	10.0	—
	2	炭炭用硬質炭素膜(a-C)	イオンプレーティング法	2.0	3500
	3	炭炭用硬質炭素膜(a-C)	イオンプレーティング法	2.0	3500
	4	炭炭用硬質ダイヤモンドライクカーボン膜(DLC)	プラズマCVD法	1.0	2500
	5	炭炭用硬質炭素膜(a-C)	イオンプレーティング法	2.0	3500
	6	窒化珪素/ダイヤモンド多結晶膜	熱CVD法	10.0	—
比較例	1	炭炭用硬質リン酸マンガン塩処理	化成処理	10.0	—
	2	炭炭用硬質無し	—	—	720
	3	炭炭用硬質クロム(CrN)	イオンプレーティング法	2.0	1500
	4	窒化珪素/ダイヤモンド多結晶膜	熱CVD法	10.0	—
	5	炭炭用硬質ダイヤモンドライクカーボン膜(DLC)	プラズマCVD法	1.0	2500
	6	炭炭用硬質炭素膜(a-C)	イオンプレーティング法	2.0	3500
	7	炭炭用硬質炭素膜(a-C)	イオンプレーティング法	2.0	3500

表面粗さ Ra (μm)	備 考	摩擦係数 μ		区分
		無潤滑	潤滑油中	
0.05	10at%>水素	0.080	0.058	1
0.09	10at%>水素	0.110	0.065	2
0.03	10at%>水素	0.090	0.066	3
0.04	プラズマ酸素処理、 3.5at%酸素、10at%<水素	0.098	0.056	4
0.04	プラズマ酸素処理、 3.5at%酸素、10at%>水素	0.095	0.059	5
0.05	プラズマ窒素処理、 5.7at%窒素、10at%>水素	0.080	0.049	6
1.50		1.080	0.125	1
0.04		0.480	0.086	2
0.07		0.380	0.108	3
0.12	10at%>水素	0.090	0.075	4
0.04	10at%<水素	0.098	0.099	5
0.25	10at%>水素	0.125	0.085	6
0.05	プラズマ酸素処理、 40at%酸素、10at%>水素	剥離	0.100	7

【0061】表1に示す摩擦係数の計測結果から判るように、硬質炭素皮膜は無潤滑下ではその固体潤滑性により摩擦係数が皮膜の無い比較例2および固体潤滑性の無い皮膜を処理した比較例1や比較例3に比べて低い。

【0062】しかし、潤滑油中では水素を10at%より多く含む比較例5のダイヤモンドライクカーボン膜は、皮膜処理の無い比較例1や比較例2と同等の摩擦係数であり、また、水素の含有量が10at%以下である比較例4のダイヤモンド多結晶膜やアモルファスカーボン膜でも表面粗さがRa0.10 μm 以上となると摩擦係数は0.07以上となり、そのフリクション低減効果は少ない。

【0063】これに対して、水素の含有量が10at%以下、および/または、表面に窒素や酸素を含有し、かつ表面粗さがRaで0.10 μm 以下の実施例1～6では摩擦係数がいずれも0.07以下であり、潤滑油中であつても効果的に摩擦損失が低減できることが判る。

【0064】また、実施例5の炭素硬質皮膜部材を図4

に示すような内燃機関の動弁機構のアジャスティングシムに用いた場合のカム一つ当たりの摩擦損失トルクを計測した。そして、トルク計測は、図示されていないカムシャフト軸に取り付けられたトルク計で計測した。

【0065】図4に示す内燃機関の動弁機構において、カム51をそなえたカムシャフト軸52は図示しないタイミングベルトによって回転駆動される。そして、バルブ53はバルブガイド54に挿通され、バルブ53の軸端の上方に、バルブリフター55が設置されている。そして、シリンダヘッド56とバルブリフター55との間にはバルブスプリング57がリテーナ58とコッタ59によりバルブ53に固定され、バルブ53を閉じる方向に荷重を付加している。また、バルブリフター55の上方にはアジャスティングシム60が嵌合され、カム51とのクリアランスが0.3mm程度になるようにアジャスティングシム60の厚さにより調整され、カムシャフト軸52が駆動することによりカム51が回転し、アジャスティングシム60と摺接してバルブ53を往復運動

させる機構となっている。

【0066】試験条件は、カム軸回転数：300rpm（アイドリング時）、スプリングMax荷重：50kgf、エンジン油温：80℃とし、アジャスティングシム60と摺接する相手カム51の表面粗さは超仕上げ加工を施し、Ra0.05 μ mに仕上げられているものとした。

【0067】比較のため、上記実施例5のほか、従来使用されている比較例1および比較例2の摺動部材、窒化クロム皮膜処理した比較例3の摺動部材、および、硬質炭素皮膜処理した比較例5の摺動部材を同様にアジャスティングシム60に用いた場合の損失トルクも同条件にて計測した。計測した結果を図5に示す。

【0068】図5に示す結果より判るように、同一の表面粗さにおいても比較例に比べて実施例5のアジャスティングシムは摩擦損失トルクが小さく、摩擦性能に優れていることが認められた。

【図面の簡単な説明】

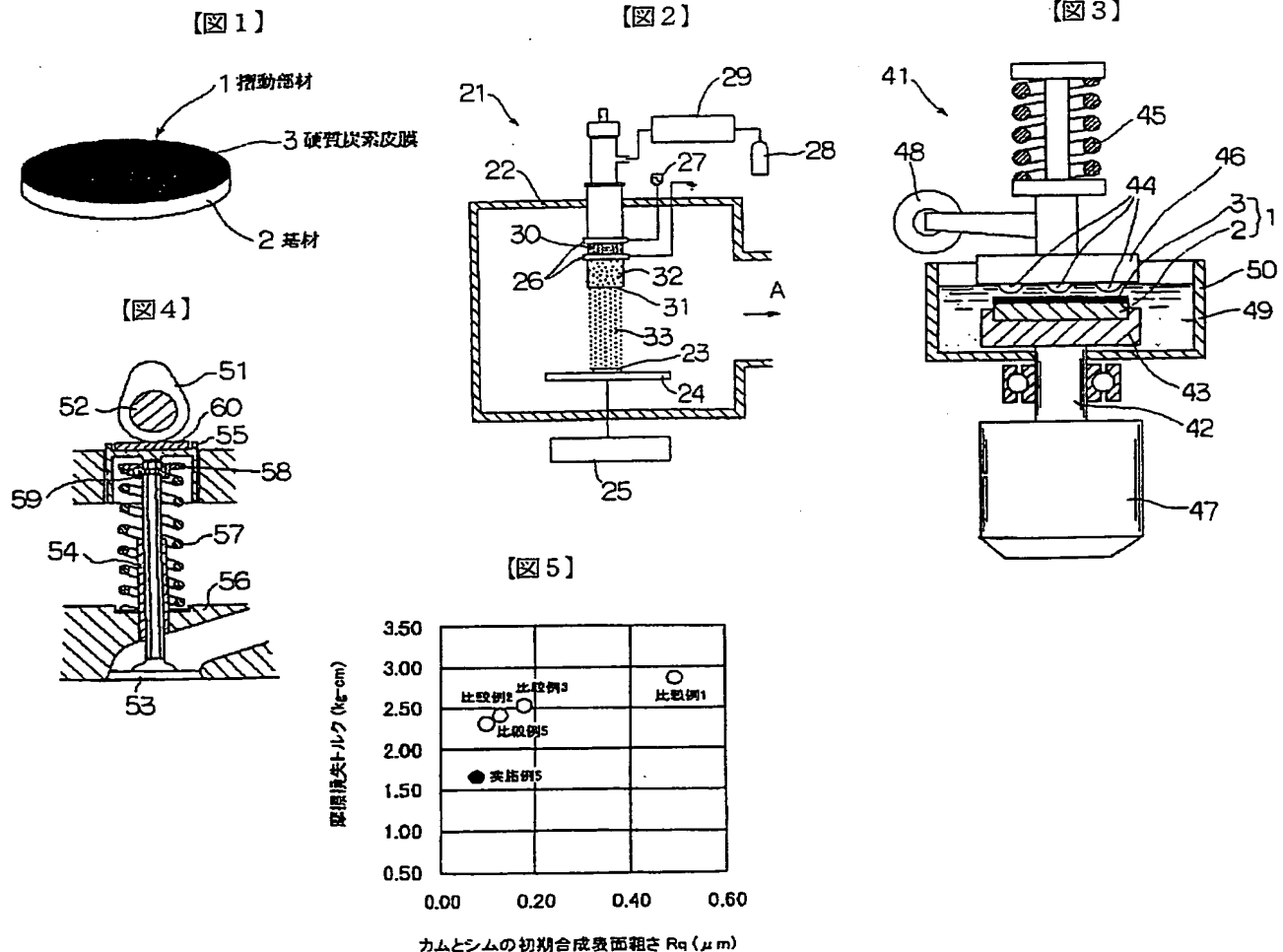
【図1】基材表面に硬質炭素皮膜をそなえた摺動部材の斜面説明図である。

【図2】プラズマ処理装置の断面説明図である。

【図3】潤滑油中で摩擦試験する摩擦試験装置の断面説明図である。

【図4】内燃機関の動弁機構の断面説明図である。

【図5】摩擦損失トルクの計測結果を示すグラフである。



フロントページの続き

(72)発明者 加納 眞
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 馬 淵 豊
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G016 AA06 AA19 BB05 EA00 EA03
EA24 FA18 FA21 GA02
3J030 EA21 EB07 EB09 EC01 EC04
EC07
4K030 BA28 CA02 CA05 DA08 FA10
JA01 LA23

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P03NM-04708
DIAMONDLIKE CARBON HARD MULTILAYER FORMED BODY

Patent number: JP2000119843
Publication date: 2000-04-25
Inventor: IWAMURA EIJI; TAKEDA MIKAKO; MIYAMOTO
TAKASHI; AKARI KOUICHIROU
Applicant: KOBE STEEL LTD
Classification:
- international: C23C14/06; B23B27/14
- european:
Application number: JP19980289718 19981012
Priority number(s):

Abstract of JP2000119843

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface layer combining high hardness and excellent adhesion by using a hard multilayer film having specified adhesion and hardness as the outermost surface layer and specifying the roughness of the outermost surface.

SOLUTION: A diamondlike carbon hard multilayer formed body in which diamondlike carbon film exhibiting adhesion of ≥ 50 N in a scratch test and also having hardness of ≥ 40 GPa is used as the outermost surface layer, and the roughness of the outermost surface is controlled to ≤ 50 nm by the center line average roughness Ra is produced. Moreover, as to the preferable form of this hard multilayer film formed body, the diamondlike carbon film is used as the outermost surface layer, furthermore, it is composed of an intermediate layer and a base material, and this intermediate layer has a double layer structure composed of a 1st layer composed of a metallic layer of one or more kinds selected from the groups of W, Ta, Mo and Nb and a 2nd layer on the side of the outermost surface layer composed of an amorphous layer contg. one or more kinds of metallic elements selected from the groups of W, Ta, Mo and Nb and carbon.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119843

(P2000-119843A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	F 3 C 0 4 6
			N 4 K 0 2 9
B 2 3 B 27/14		B 2 3 B 27/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-289718

(22) 出願日 平成10年10月12日 (1998. 10. 12)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 岩村 栄治

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 武田 実佳子

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

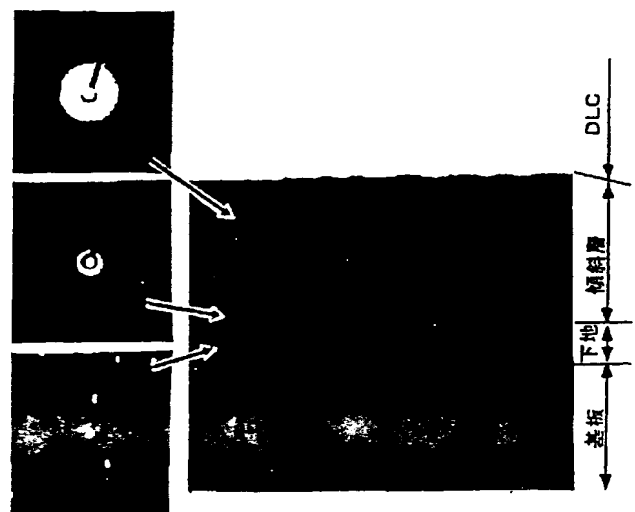
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体

(57) 【要約】

【課題】 表面平滑性に優れた膜が形成できるスパッタリング法によって、高硬度と優れた密着性を併せ持ったダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜成形体を提供する。

【解決手段】 スクラッチ試験において50N以上の密着性を示すと共に、硬度が40GPa以上であるダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、且つ最表面の粗さが中心線平均粗さRaで50nm以下である。



(W系中間層: 密着度100N以上)

50nm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スクラッチ試験において50N以上の密着性を示すと共に、硬度が40GPa以上であるダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、且つ最表面の粗さが中心線平均粗さRaで50nm以下であることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項2】 ダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、更に中間層および基材からなり、前記中間層は、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属層からなる基材側の第1層と、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属元素と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造である請求項1に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【請求項3】 前記ダイヤモンドライクカーボン膜はアンバランスド マグネトロン スパッタリング法によって形成されたものである請求項1または2に記載のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、精密金型、耐摩耗性機械部品、磁気 光学部品およびプリンタヘッド等の摺動部材等において、特に耐摩耗性および表面平滑性が求められる部材の表面保護膜に適し、しかも金属や絶縁性基材に対して優れた密着性を示すダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 硬質カーボンは、一般にはダイヤモンドライクカーボン（以下、「DLC」と略称することがある）と呼ばれている硬質の物質である。硬質カーボンはその他にも、硬質非晶質炭素、無定型炭素、硬質無定型炭素、i-カーボン、ダイヤモンド状炭素等、様々な呼称が与えられているが、これらの用語には明確に区別されている訳ではない。

【0003】 この様に様々な用語が用いられるDLCの本質は、構造的にはダイヤモンドとグラファイトが混ざり合った両者の中間の構造を有するものであり、ダイヤモンドと同様に、硬度、耐摩耗性、固体潤滑性、熱伝導性、化学的安定性に優れていることから、例えば摺動部材、金型、切削工具類、耐摩耗性機械部品、研磨材、磁気 光学部品等の各種部品の保護膜として利用されつつある。

【0004】 こうしたDLC膜を形成する方法としては、スパッタリング法やイオンプレーティング法等の物理的蒸着法（PVD法）、および化学的蒸着法（CVD法）等が採用されているが、通常DLC膜は膜形成時に極めて大きな内部応力が発生し、また高い硬度とヤング率を持つ反面、変形能力が極めて小さいことから、基材と

の密着性が弱く、剥離し易いという欠点をもっている。

【0005】 基材との密着性を改善する技術として、これまでも様々提案されているが、こうした技術を大別すると、(1) 膜応力を制御する方法、(2) 基材と炭素膜との間に中間相を設ける方法、の2つが挙げられる。まず上記(1)としては、例えば特開平5-202477号、同1-294867号および同5-117856号等に開示されている様に、形成する炭素膜の成膜条件を制御することによって、表面付近に対して基材との界面付近の膜硬度を小さくする方法が代表的な方法として挙げられる。

【0006】 一方、上記(2)の方法としては、(a) TiN層（特開平1-79371号）、(b) SiC層（特開昭63-286576号）、(c) Ti、Zr、Hf、Ta、Fe、Ni等の1種以上の金属を含む炭化物層（特開昭63-213872号）、(d) Co、Cr、Ni等の1種以上を含む合金層（特開昭63-262467号）、(e) Si、Ti、Al、W等の金属元素を含み、基材とDLC膜が基材からDLC膜側にかけて上記金属元素量が減少する傾斜組織を有する層（特開昭63-286334号）、(f) シリコンと炭素の非晶質混合物からなる層（特開平7-268607号）、(g) 周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物およびその相互固溶体からなる硬質層と、鉄族元素からなる結合層からなる合金層（特開平7-62541号）、(h) シリコン、酸化シリコン、ゲルマニウム、周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、窒炭酸化物からなる層（特開平4-337085号）等、DLC膜を支持し基材との密着性を維持する為の各種中間層が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これまで提案されている技術では、以下に示す問題があり、改善されることが望まれているのが実状である。まず上記(1)の方法では、基本的に基材と炭素膜との異種界面における密着性の不安定性は解決されていない。また上記(2)の方法においては、基本的には基材とDLC膜を、組成および機械的特性において両者の中間的な特性を持つ層をもって糊付け層として結合するという観点から、その中間層として硬質の脆性材料を含むものを採用するものであるが、前記CVD法やPVD法によって作製したDLC膜における巨大な内部応力によって、特に数μmにおよぶ厚膜を形成した場合や、ダイヤモンド成分の多い硬度40GPaを超える様な硬い膜を形成した場合には、密着性不良の問題は顕著である。

【0008】 またDLC膜の形成には、TiN、CrNおよびTiCという耐摩耗性膜の形成に一般的に採用されているアーキイオンプレーティング法（AIP法）を使用することもできるが、この方法で形成されたDLC膜には、数〜数十μmに達するサイズのマクロパーティ

クルが発生し、表面平滑性が要求される磁気 光学部品や摺動部品の保護膜としては適切でないという問題がある。

【0009】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、表面平滑性に優れた膜が形成できるスパッタリング法によって、高硬度と優れた密着性を併せ持ったダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係るダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体は、スクラッチ試験において50N以上の密着性を示すと共に、硬度が40GPa以上であるダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、且つ最表面の粗さが中心線平均粗さRaで50nm以下である点に要旨を有するものである。尚好ましい表面粗さはRaで30nm以下であり、より好ましくは10nm以下であり、特に好ましいのは5nm以下である。

【0011】上記ダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体の好ましい形態としては、ダイヤモンドライクカーボン膜を最表面層とし、更に中間層および基材となり、前記中間層は、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属層からなる基材側の第1層と、W、Ta、MoおよびNbよりなる群から選択される1種以上の金属元素と炭素を含む非晶質層からなる最表面層側の第2層からなる2層構造である構成が挙げられる。

【0012】また本発明のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体においては、前記ダイヤモンドライクカーボン膜および最表面側の第2中間層は、アンバランスド マグネトロン スパッタリング法（以下、「UBMスパッタリング法」と略称することがある）によって形成されたものであることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者らは、従来技術に示された様な、基材とDLC膜との間に密着の為の中間層を持つ構造において、剥離に与える要因について様々な角度から検討した。そしてまず、DLC膜を40GPa以上の高硬度とした場合には、金属炭化物等の硬質層においては剥離が発生し易く、特に金属元素と炭素の傾斜構造においてはそれが顕著に生じることを見出した。そして、こうした現象が生じる原因について更に詳細に検討したところ、その原因は硬質層自体の脆さに密接に関連しており、見掛け上密着性が向上する場合には、それはDLC膜自体の硬さや耐摩耗性、優れた摺動特性によるものであることを突き止めた。そして、こうした着想に基づき、上記課題を解決する為に具体的手段について更に検討したところ、上記構成を採用すれば上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0014】本発明のDLC硬質多層膜形成体における、基材とDLC膜の密着性はその間の中間層によって保証されることになる。そして、この中間層において、表面層側の層を構成するW、Ta、Mo、Nb等の金属膜は、WC-Co等の超硬合金製基材のみならず、SiO₂やAl₂O₃等の絶縁体に対しても良好な密着性を発揮するものとなる。そして、これらの元素の1種以上を含む金属層を基材側の層（前記第1層）とすることによって、基材と中間層と密着性を確保することができ

10 る。

【0015】そして、中間層における表面層側の層（前記第2層）として、脆弱な炭化物層を形成させずに、W、Ta、Mo、Nbの1種以上の金属元素と炭素との非晶質層とする。ここで、非晶質層とは、透過型電子顕微鏡で結晶相を確認できないものを言う。

【0016】本発明のW中間層を用いた場合のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体の断面構造を、図1（図面代用電子顕微鏡写真）に示す。また比較例として、中間層に結晶相を含むTi中間層を用いた多層膜形成体の断面構造を、図2（図面代用電子顕微鏡写真）に示す。

【0017】これら図1、2から明らかな様に、Wと炭素との非晶質からなる中間第2層（図1）では、電子線回折によってハローパターンが得られ、Tiの例に見られる様な結晶相による回折パターンは認められないことが分かる。

【0018】上記の様に、中間第2相として微細な析出物層を内部に含まないことによって、中間層自体に脆弱な部分がなくなり、内部での剥離や破壊を防ぐことができる。また第1層の金属層に関しても、格子のミスマッチ等に伴う応力の発生が緩和され、同種の金属元素を用いることによって、密着性が確保できる。更に表面層を形成するDLC膜においても非晶質膜であるので、上記の様な金属と炭化物の混合層からなる非晶質層との密着性も良くなる。

【0019】上記第2層においては、前記第1層側（基材側）からDLC膜側（表面層側）に亘って、炭素濃度を0%から100%になる様に傾斜させることが好ましい。こうした膜構成を採用することによって、多層膜の機械的特性を基材側からDLC側に連続的に変化させることができ、これによってサーマルショック等による局所的な応力集中による剥離を防止することができる。但し、炭素濃度が一定であっても、非晶質であれば本発明の目的が達成される。尚中間層に含まれる元素としては、W、Ta、Mo、Nb等が非晶質層の第2層を形成できるので好ましい。その他、周期律表4a、5a、6a族に含まれる元素であれば、高い密着性が得られる可能性があるが、基本的には炭化物を形成し易く、密着度の信頼性の点で上記金属元素に劣るものとなる。

50 【0020】上記の様な中間層を基材とDLC膜の間に

介在させることは、DLC膜の密着性を確保する上で非常に有効であり、特に一般的に知られた金属炭化物や窒化物系の中間層をDLC構造では密着性の確保が困難な、高い内部応力を有する40GPa以上の高硬度DLC膜の剥離を防止することができ、スクラッチ試験における密着強度を50N以上とすることができる。

【0021】本発明において、上記中間層やDLC膜は、前記UBMスパッタリング法によって形成されるものであることが好ましい。このUBMスパッタリング法の原理を、図面を用いて説明する。まず通常のスパッタリング法におけるカソード構造は、図3に示す様に、例えばフェライト磁石（またはSm系希土類磁石若しくはNd希土類磁石）を、丸形ターゲット中心部と周辺部で同じ磁気特性を有する磁石が配置されて、ターゲット材近傍に磁力線の閉ループが形成されると共に、基板にバイアス電圧を印加することによって、ターゲット材を構成する物質が基板上に形成されるものである。これに対して、UBMスパッタリング法におけるカソード構造では、図4に示す様に、丸形ターゲット中心部と周辺部で異なる磁気特性を有する磁石が配置され、プラズマを形成しつつより強力な磁石により発生する磁力線の一部が基板近傍まで達する様にしたものである。

【0022】こうしたことから、UBMスパッタリング法では、この磁力線に沿ってスパッタリング時に発生したプラズマ（例えば、Arプラズマ）が基板付近まで拡散する効果が得られる。この様なUBMスパッタリング法によれば、前記の様に基板付近まで達する磁力線に沿ってArイオンおよび電子が、通常にスパッタリングに比べてより多く基板に到達するイオンアシスト効果によって、40GPa以上の硬度を有する表面が平滑なDLC膜を形成することが可能となる。またこうしたUBMスパッタリング法によれば、中間層においては、炭化物形成能の高いWやTaについても炭化物を形成することなく、均一な非晶質層を形成することができる。

【0023】次に実施例を挙げて本発明の構成および作用効果をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0024】

【実施例】下記表1に示す膜構造の各種硬質多層膜形成体を、下記の手順で作製した。まず1cm角、厚さ約5mmのWC-Co系超硬合金基板を用い、これを成膜前処理として、アセトンにて脱脂、20分間超音波洗浄した後乾燥した。こうした処理を施した基板を、スパッタチャンバー内にセットして、 3×10^{-6} Torrまで真空引きした。その後、高周波スパッタリングによる基板表面エッチングをrfパワー200Wにて5分間行なった。

【0025】実施例1～10および比較例1～3のものについては、上記処理を施した基板に対して、第1中間層に相当する金属層を厚さ50nmで形成し、その上に回転成膜法によって第2中間層である金属-炭素混合非晶質層を厚さ200nmで形成し、更にその上に最表面層であるDLC膜を厚さ800nmで形成した。

【0026】このとき、中間層およびDLC膜の形成は、HSM-752スパッタシステム（商品名：島津製作所製）によるdcマグネトロンスパッタリングにより行なった。また共通する成膜条件として、ターゲット/基板間距離は55mm、基板温度は室温、金属ターゲットに対しては通常のカソード構造（以下、「CMカソード構造」と略記する）を用い、カーボンターゲットにはUBMカソード構造を用いて成膜した。

【0027】成膜パワー（電力）は、第1中間層が500W、第2層では金属ターゲットについてはパワーを500W→0Wに滑らかに減少させ、カーボンターゲットにおいてはパワーを0W→1KWに滑らかに増加させて、組成が連続的に変化する傾斜層を設けた。その他の条件（基板バイアス、スパッタガス種、スパッタガス圧）については、下記表1に併記する。

【0028】尚下記表1において、比較例4はカーボンターゲットにもCMカソード構造を用いた例であり、比較例5は第2中間層を成膜しなかった例である。また比較例6および7は、アーキイオンプレーティング法（AIP法）によってDLC膜を形成したものであり、このうち比較例6のものについてはCMカソードを用いて予めスパッタ成膜したW中間層を設けたものであり、比較例7については中間層を設けなかったものである。

【0029】得られた各種硬質多層膜形成体について、下記の方法によって膜硬度、密着強度および表面粗さ（中心線平均粗さ：Ra）を測定した。これらの結果について、下記表1に一括して示す。

【0030】＜膜硬度＞膜硬度については、ナノインデント-ENT-1100（商品名：エリオニクス社製）にて測定した。この測定に際して、試料は測定ホルダーに瞬間接着剤にて固定し、加熱ステージに装着した後、26℃で12時間以上保持して装置と試料の温度差がなくなったところで、荷重200mgで硬度を測定した。

【0031】＜密着強度＞密着強度の測定には、LEVETESTスクラッチ試験機を用いた。このとき試料は、移動ステージに固定し、半径200μmのダイヤモンド圧子を用いて試料表面に負荷速度100N/minで負荷をかけながら、ステージを10mm/minで移動させ、膜が剥離した位置を顕微鏡とアコースティックエミッションセンサーにて検出し、その剥離位置と荷重負荷をスタートさせた位置の距離から密着強度を測定した。

【0032】＜表面粗さ＞表面粗さは、原子間力顕微鏡TMX-2000（商品名：TOPOMETRIX社

製)を用いて測定した。このとき走査範囲は、各試料とも50 μ m角として、この領域での表面粗さを中心線平均粗さRaで評価した。

[0033]

[表1]

	中間層構造	成膜方法	基板バイアス(V)	スパッタリングガスの種類	ガス圧(mTorr)	硬度(GPa)	密着強度(N)	表面粗さRa(nm)
実施例1	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	66	130	3.6
実施例2	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	100	Ar+5%CH ₄	3	59	120	2.7
実施例3	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	50	Ar+5%CH ₄	3	41	80	1.7
実施例4	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar	3	84	100	2.0
実施例5	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	100	Ar	3	54	72	2.2
実施例6	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	10	43	100	4.7
実施例7	W(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	1	63	64	1.8
実施例8	Ta(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	71	90	3.0
実施例9	Mo(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	62	110	2.3
実施例10	Nb(50nm)/W-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	65	68	2.0
比較例1	Ti(50nm)/Ti-C(200nm)	UBM	200	Ar+5%CH ₄	3	97	30	2.1
比較例2	Ti(50nm)/Ti-C(200nm)	UBM	100	Ar+5%CH ₄	3	62	46	3.6
比較例3	Ti(50nm)/Ti-C(200nm)	UBM	50	Ar+5%CH ₄	3	42	40	3.2
比較例4	W(50nm)/W-C(200nm)	CM	200	Ar	3	65	40	4.3
比較例5	W(50nm)	UBM	200	Ar	3	—	剥離	—
比較例6	W(50nm)	AIP	500	CH ₄	5	50	100	61.8
比較例7	なし	AIP	500	CH ₄	5	40	70	52.0

【0034】この結果から明らかな様に、本発明の実施例では、膜硬度：40GPa以上、密着強度：50N以上、表面粗さ：Raで50nm以下のダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体が得られていることが分かる。これに対して、中間層を形成しないTiを用いた場合や、スパッタ時にUBMカソードではなくCMカソードを用いた場合には、硬度と表面粗さは確保されるものの密着強度が不足し、中間層を形成していない場合にはDLC膜が剥離してしまっていることが分かる。またAIP法による成膜では、硬度、密着強度が優れていても表面粗さが非常に悪く、摺動性が要求されるアプリケーションには適さないDLC膜が形成されている。

[0035]

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、表面平滑性に優れた膜が形成できるスパッタリング法によ

って、高硬度と優れた密着性を併せ持ったダイヤモンドライクカーボン膜を表面層とする硬質多層膜形成体が実現できた。またこの硬質多層膜形成体は、耐摩耗性および表面平滑性が要求される精密金型、耐摩耗性機械部品、磁気光学部品およびプリンターヘッド等の摺動部品の素材として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

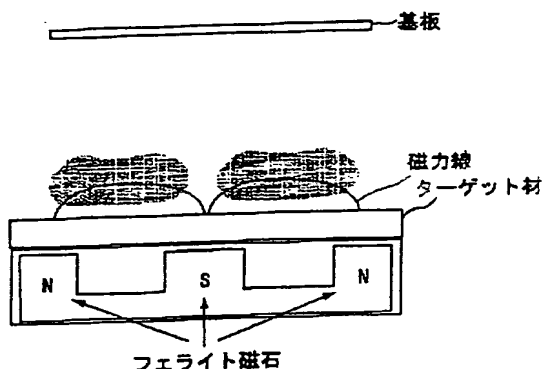
【図1】W中間層を用いた場合のダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜形成体の断面構造を示す図面代用電子顕微鏡写真である。

【図2】結晶相を含むTi中間層を用いた多層膜形成体の断面構造を示す図面代用電子顕微鏡写真である。

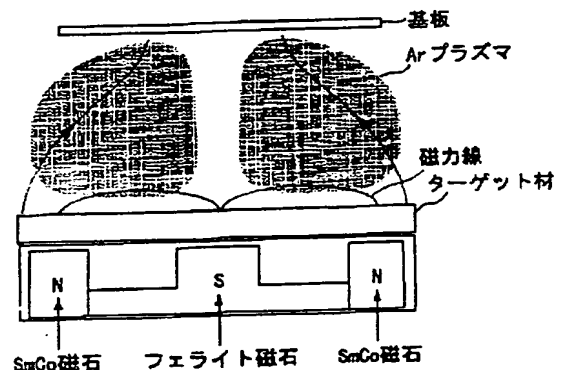
【図3】通常のスパッタリング法におけるカソード構造を示す概略説明図である。

【図4】UBMスパッタリング法におけるカソード構造を示す概略説明図である。

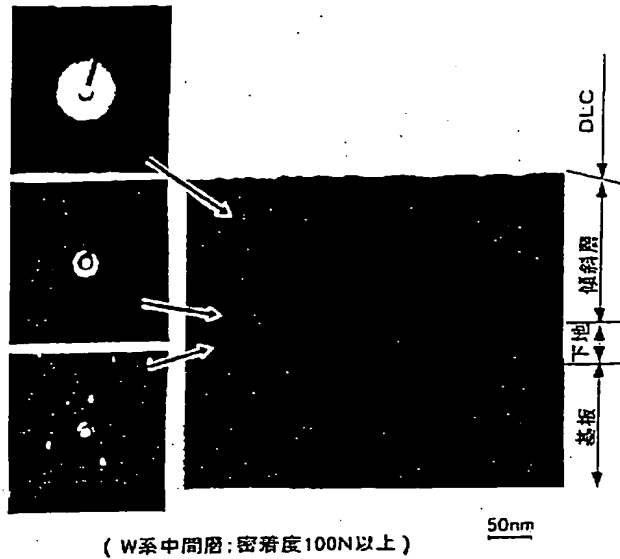
【図3】



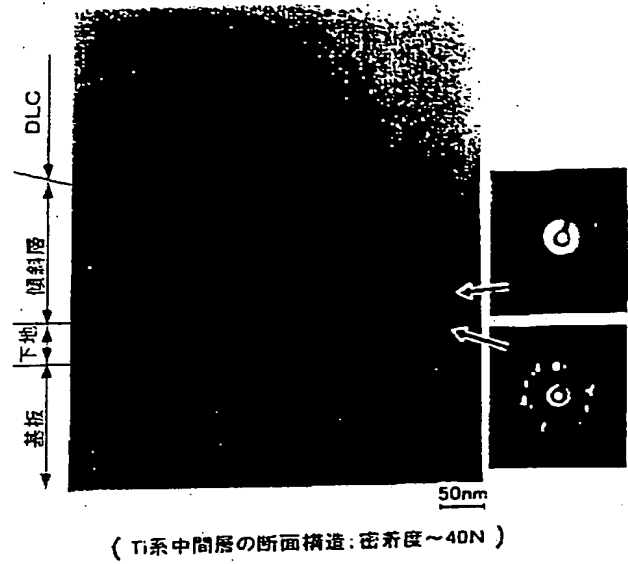
【図4】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 宮本 隆志
 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
 社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
 (72)発明者 赤理 孝一郎
 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

Fターム(参考) 3C046 FF02 FF17 FF20 FF38 FF44
 FF45 FF48
 4K029 BA02 BA11 BA16 BA34 BA55
 BA57 BB02 BB10 BD03 BD04
 BD05 CA05 CA06 DC39

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)